



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

S. Yamamoto et al

11/24/03

Q.78576

10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 2 5 日

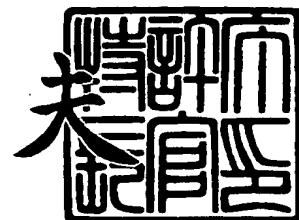
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 4 0 5 3 4
[ST, 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 4 0 5 3 4]

出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 1 0 0 3



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155033

【提出日】 平成14年11月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J 7/02
B32B 7/10
G02F 1/1335

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 山本 敏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 岩田 智

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 橋本 由美子

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクリル樹脂組成物、該組成物を含有する粘着剤、及び該粘着剤を積層してなる光学積層体

【特許請求の範囲】

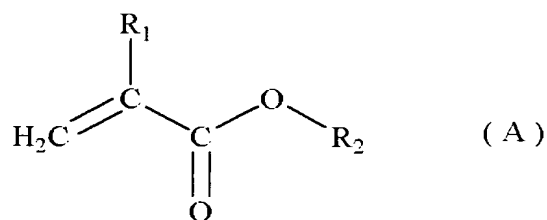
【請求項 1】

下記アクリル樹脂 (1) 及び (2) を含有するアクリル樹脂組成物。

アクリル樹脂 (1) : 下記(a)に由来する構造単位 (構造単位(a)) 及び下記(b)に由来する構造単位 (構造単位(b)) を含有するアクリル樹脂。

アクリル樹脂 (2) : 構造単位(a)を含有し、実質的に構造単位(b)を含まないアクリル樹脂。

(a) : 下記一般式 (A) で表される (メタ) アクリル酸エステル



(式中、R₁ は水素原子またはメチル基を表し、R₂ は炭素数 1～14 のアルキル基またはアラルキル基を表す。R₂ のアルキルまたはアラルキル基は炭素数が 1～10 のアルコキシ基で置換されていてもよい。)

(b) : 分子内に少なくとも 2 個のオレフィン性二重結合を含有するモノマー

【請求項 2】

アクリル樹脂 (1) における構造単位(a)の含有量が、アクリル樹脂 (1) を構成する全ての構造単位 100 重量部に対し、75～99.45 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載のアクリル樹脂組成物。

【請求項 3】

アクリル樹脂 (1) における構造単位(b)の含有量が、アクリル樹脂 (1) を構成する全ての構造単位 100 重量部に対し、0.05～5 重量部であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアクリル樹脂組成物。

【請求項 4】

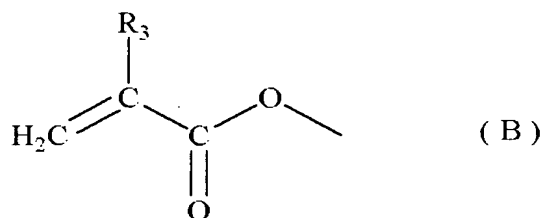
アクリル樹脂 (1) 及び／又は (2) が、さらに下記(c)に由来する構造単位

を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のアクリル樹脂組成物。

(c): カルボキシ基、水酸基、アミド基、エポキシ基、アルデヒド基、イソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも一つの極性官能基と、一つのオレフィン性二重結合とを分子内に含有するモノマー

【請求項 5】

(b) が分子内に下記一般式 (B) で表される(メタ)アクリロイル基を少なくとも 2 個含有するモノマーであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のアクリル樹脂組成物。



(式中、R₃ は水素原子またはメチル基を表す。)

【請求項 6】

アクリル樹脂 (1) とアクリル樹脂 (2) の合計 100 重量部に対し、アクリル樹脂 (2) が 5 重量部以上であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のアクリル樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載のアクリル樹脂組成物と、硬化剤及び／又はシラン系化合物とを配合してなる粘着剤。

【請求項 8】

光学フィルムの両面または片面に請求項 7 に記載の粘着剤を積層してなる粘着剤付光学フィルム。

【請求項 9】

光学フィルムが、偏光フィルム及び／又は位相差フィルムであることを特徴とする請求項 8 に記載の粘着剤付光学フィルム。

【請求項 10】

光学フィルムが、さらにアセチルセルロース系フィルムを保護フィルムとして

貼着してなる光学フィルムであることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の粘着剤付光学フィルム。

【請求項 11】

粘着剤付光学フィルムの粘着剤層に、さらに、剥離フィルムを積層してなる請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の粘着剤付光学フィルム。

【請求項 12】

請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の粘着剤付光学フィルムの粘着剤層にガラス基材を積層してなる光学積層体。

【請求項 13】

請求項 11 に記載の粘着剤付光学フィルムから剥離フィルムを剥離したのち、剥離して得られた粘着剤層にガラス基材を積層してなる光学積層体。

【請求項 14】

請求項 12 又は 13 に記載の光学積層体から粘着剤付光学フィルムを剥離したのち、剥離して得られたガラス基材に請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の粘着剤付光学フィルムを積層してなる光学積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル樹脂組成物、該樹脂組成物を含有する粘着剤、及び該粘着剤を積層してなる光学積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶セルは、液晶成分が二枚のガラス基材間に挟持された構造を有し、該ガラス基材の表面には、アクリル樹脂を主成分とする粘着剤を介して、偏光フィルム、位相差フィルムなどの光学フィルムが積層されている。かくして得られた光学積層体は、通常、TFT、STNなどの液晶表示装置に用いられる。

光学積層体の製造方法としては、まず、光学フィルムに粘着剤を積層して粘着剤付光学フィルムを得、続いて、粘着剤の面にガラス基材を積層する方法が、一般に用いられている。

【0003】

このような粘着剤付光学フィルムは、熱または湿熱条件下では伸縮による寸法変化が大きいためカール等を生じ易く、得られる光学積層体の粘着剤層内で発泡したり、粘着剤層とガラス基材との間の浮剥れ等が発生するという問題があった。さらに、熱または湿熱条件下では粘着剤付光学フィルムに作用する残留応力の分布が不均一となり、光学積層体の外周部に応力集中が生じる結果、TN液晶セル（TF T）では白抜け、STN液晶セルでは色ムラが起こるという問題があった。

【0004】

かかる問題を解消するために、ポリスチレン換算の重量平均分子量が600,000～2,000,000のアクリル樹脂と、同重量平均分子量が500,000以下のアクリル樹脂とからなる樹脂組成物を粘着剤として用いることが提案され、具体的にはアクリル酸ブチル／アクリル酸共重合体（同重量平均分子量1,500,000）と、アクリル酸ブチル／ヒドロキシエチルアクリレート共重合体（同重量平均分子量100,000）とのアクリル樹脂組成物を含有する粘着剤を用いることが開示されている（特許文献1）。

【0005】

【特許文献1】特開2000-109771号公報（〔特許請求の範囲〕及び実施例1）

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明者が、アクリル酸ブチル／ヒドロキシエチルアクリレート共重合体（同重量平均分子量1,626,000）と、アクリル酸ブチル／ヒドロキシエチルアクリレート共重合体（同重量平均分子量137,000）とのアクリル樹脂組成物を含有する粘着剤を用いて検討したところ、光学積層体における粘着剤層とガラス基材との間の浮剥れを十分に抑制することができないことが明らかになった。

本発明の目的は、光学フィルムの伸縮等により生じる応力集中を緩和し、光学積層体の白抜けや色ムラを抑制するとともに、光学積層体における光学フィルムと粘着剤層と間の浮剥れや、粘着剤層内での発泡を抑制し得る、粘着剤に好適な

アクリル樹脂組成物；該アクリル樹脂を含有する粘着剤；該粘着剤と光学フィルムとからなる粘着剤付光学フィルム、該粘着剤付光学フィルムの粘着剤層を介して光学フィルムとガラス基板とが積層してなる光学積層体を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のアクリル樹脂組成物が、粘着剤として好適であることを見出すとともに、粘着剤付光学フィルムを貼り直すために光学積層体から該フィルムを剥離した後でも、粘着剤層と接していたガラス基材の表面に、曇りや糊残り等がほとんど発生しない、すなわち、リワーク性に優れていることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

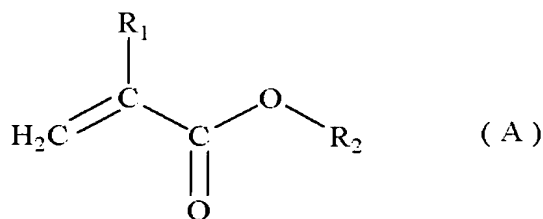
すなわち、本発明は、下記アクリル樹脂（１）及び（２）を含有するアクリル樹脂組成物；該樹脂組成物と、硬化剤及び／又はシラン系化合物とを配合してなる粘着剤；光学フィルムの両面または片面に該粘着剤を積層してなる粘着剤付光学フィルム；該粘着剤付光学フィルムの粘着剤層にガラス基材を積層してなる光学積層体である。

【0009】

アクリル樹脂（１）：下記(a)に由来する構造単位（構造単位(a)）及び下記(b)に由来する構造単位（構造単位(b)）を含有するアクリル樹脂。

アクリル樹脂（２）：構造単位(a)を含有し、実質的に構造単位(b)を含まないアクリル樹脂。

(a)：下記一般式（A）で表される（メタ）アクリル酸エステル



（式中、R₁は水素原子またはメチル基を表し、R₂は炭素数1～14のアルキル基またはアラルキル基を表す。R₂のアルキルまたはアラルキル基は炭素数が

1～10のアルコキシ基で置換されていてもよい。)

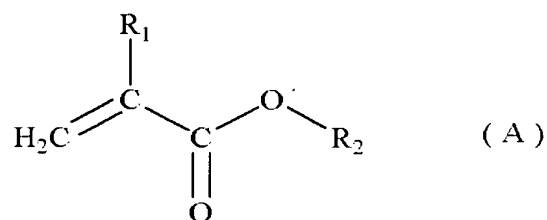
(b):分子内に少なくとも2個のオレフィン性二重結合を含有するモノマー

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のアクリル樹脂(1)及び(2)に用いられる単量体(a)は、下記一般式(A)で表される(メタ)アクリル酸エステルである。



(式中、R₁は水素原子またはメチル基を表し、R₂は炭素数1～14のアルキル基またはアラルキル基を表す。R₂のアルキルまたはアラルキル基は炭素数が1～10のアルコキシ基で置換されていてもよい。)

【0011】

ここで、単量体(a)としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、iso-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシエチルアクリレート及びエトキシメチルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、iso-オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート及びエトキシメチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル等を挙げることができる。

【0012】

本発明のアクリル樹脂(1)及び(2)のそれぞれに含有される単量体(a)に

由来する構造単位（構造単位(a)）の含有量としては、アクリル樹脂100重量部に対し、通常、75～99.45重量部程度であり、好ましくは73～99重量部程度である。

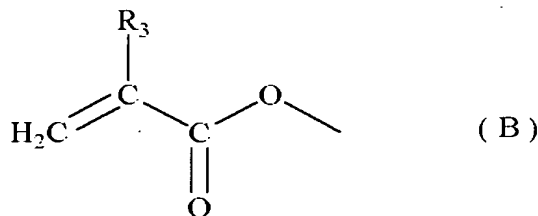
【0013】

本発明のアクリル樹脂（1）に用いられる単量体(b)とは、分子内にオレフィン性二重結合を少なくとも2個含有するモノマーである。具体例としては、2官能性モノマーとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート類、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミドなどのビス（メタ）アクリルアミド類、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニルなどのジビニルエステル類、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。また3官能性ビニルモノマーとしては、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルアミン、N, N-ジアリルアクリルアミドなどを、4官能性ビニルモノマーとしては、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラアリルピロメリテート、N, N, N', N'-テトラアリル-1, 4-ジアミノブタン、テトラアリルアンモニウム塩などが挙げられる。

単量体(b)として異なる2種類以上の単量体(b)を用いてもよい。

【0014】

単量体(b)の中でも、下記一般式（B）で表されるような、分子内に2個の（メタ）アクリロイル基を有するモノマーが好ましい。



（式中、R₃は水素原子またはメチル基を表す。）

【0015】

アクリル樹脂（1）における単量体(b)に由来する構造単位の含有量（[b-1]）としては、通常、アクリル樹脂（1）を構成するすべての構造単位100重量

部に対し 0.05～5 重量部であり、好ましくは 0.2～2 重量部程度である。

[b-1] が 0.05 重量部以上であると、得られるアクリル樹脂組成物の凝集力が向上する傾向にあることから好ましく、5 重量部以下であると、アクリル樹脂を製造する際のゲルの生成が抑制される傾向にあることから好ましい。

【0016】

本発明に用いられるアクリル樹脂 (2) には、実質的に、構造単位 (b) を含まない。アクリル樹脂 (2) に実質的に、構造単位 (b) を含まないことにより、本発明のアクリル樹脂組成物を含有する粘着剤層と光学フィルムとの浮剥れが抑制される傾向にある。

ここで、「実質的に、構造単位 (b) を含まないアクリル樹脂 (2)」とは、通常、アクリル樹脂 (2) における構造単位 (b) の含有量 ([b-2]) と、アクリル樹脂組成物として同時に用いられるアクリル樹脂 (1) における構造単位 (b) の含有量 ([b-1]) とが下記式で表されることを意味する。

$$[b-2] / [b-1] \leq 1 / 5$$

【0017】

本発明に用いられるアクリル樹脂 (1) 及び／又は (2) には、カルボキシル基、水酸基、アミド基、エポキシ基、アルデヒド基、イソシアネート基などの極性官能基と、1 個のオレフィン性二重結合とを分子内に含有するモノマー (c) に由来する構造単位 (構造単位 (c)) を含有することが推奨され、中でも、アクリル樹脂 (1) 及び (2) のいずれにも構造単位 (c) を含有することが好ましい。

モノマー (c) の具体例としては、極性官能基がカルボキシル基であるモノマー (c) として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられ、極性官能基が水酸基であるモノマー (c) として、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。また、極性官能基がアミド基であるモノマー (c) としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミドが挙げられ、極性官能基がエポキシ基であるモノマー (c) としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

モノマー(c)として異なる2種以上のモノマー(c)を組み合わせて使用してもよい。

【0018】

アクリル樹脂(1)及び(2)のそれぞれに含有される構造単位(c)の含有量としては、通常、アクリル樹脂100重量部に対し0.5~20重量部程度であり、好ましくは0.5~15重量部程度である。構造単位(c)の含有量が0.5重量部以上であると得られる樹脂の凝集力が向上する傾向にあることから好ましく、20重量部以下であると光学フィルムと粘着剤層との浮剥れが抑制される傾向にあることから好ましい。

【0019】

本発明に用いられるアクリル樹脂(1)及び(2)を製造する際には、単量体(a)~(c)のいずれとも異なるビニル系単量体とともに重合させてもよい。該ビニル系単量体としては、例えば、脂肪酸ビニルエステル、ジアルキルアミノ基を含有する(メタ)アクリル酸エステル、ジアルキルアミノ基を含有する(メタ)アクリルアミド、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、芳香族ビニル、(メタ)アクリロニトリル、共役ジエン化合物などが挙げられる。

【0020】

ここで、脂肪酸ビニルとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、ラウリン酸ビニルなどが挙げられる。ジアルキルアミノ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートが挙げられ、ジアルキルアミノ基を含有する(メタ)アクリルアミドとしては、例えば、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

【0021】

ハロゲン化ビニルとしては、塩化ビニルおよび臭化ビニル等が例示され、ハロゲン化ビニリデンとしては、塩化ビニリデン等が例示され、(メタ)アクリロニトリルとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが例示される。

共役ジエン化合物とは、分子内に共役二重結合を有するオレフィンであり、具体例としては、イソプレン、ブタジエン、クロロプレンなどが挙げられる。

芳香族ビニルとは、ビニル基と芳香族基を有する化合物であり、具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレン、ニトロスチレン、アセチルスチレンおよびメトキシスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン系単量体；、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾールなどの含窒素芳香族ビニルなどが挙げられる。

【0022】

本発明に用いられるアクリル樹脂（１）及び（２）の製造方法としては、例えば、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法などが挙げられる。

アクリル樹脂の製造において、通常、重合開始剤が用いられる。重合開始剤はアクリル樹脂の製造に用いられる全ての単量体の合計１００重量部に対して０．００１～５重量部程度使用される。

【0023】

重合開始剤としては、熱重合開始剤や光重合開始剤などが例示され、光重合開始剤としては、例えば、４－（２－ヒドロキシエトキシフェニル）などが挙げられる。熱重合開始剤としては、例えば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチル－４－メトキシバレロニトリル）、ジメチル－２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリック酸）、２，２’－アゾビス（２－ヒドロキシメチルプロピオニトリル）などのアゾ系化合物；*tert*－ブチルハイドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、*tert*－ブチルパーオキシベンゾエート、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－*n*－プロピルパーオキシジカーボネート、*tert*－ブチルパーオキシネオデカノエート、*tert*－ブチルパーオキシピバレート、（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）パーオキシドなどの有機過酸化物；過硫酸カリウム、過硫酸

アンモニウム、過酸化水素など無機過酸化物等が挙げられる。

また、熱重合開始剤と還元剤を併用したレドックス系開始剤なども重合開始剤として使用し得る。

【0024】

アクリル樹脂の製造方法としては、中でも、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法の具体例としては、単量体(a)～(c)、及び、必要に応じて単量体(a)～(c)のいずれとも異なるビニル系単量体、並びに有機溶媒を混合し、窒素雰囲気下にて、熱重合開始剤を添加して、40～90℃程度、好ましくは60～70℃程度にて3～10時間程度攪拌する方法などが挙げられる。また、反応を制御するために、用いる単量体や熱重合開始剤を重合中に添加したり、有機溶媒に溶解したのち添加してもよい。

【0025】

ここで、有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類などが挙げられる。

【0026】

かくして得られたアクリル樹脂(1)を酢酸エチルで不揮発分30%に希釈した溶液の粘度(25℃)としては、通常、10Pa・s以下であり、好ましくは、該粘度が5Pa・s以下である。アクリル樹脂の粘度が10Pa・s以下であると、光学フィルムの寸法が変化しても、その寸法変化に得られる粘着剤層が追隨して変動するので、液晶セルの周縁部の明るさと中心部の明るさとの間に差がなくなり、白抜け、色ムラが抑制される傾向にあることから好ましい。

アクリル樹脂(1)の分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の光散乱法による重量平均分子量が、通常、 1×10^6 以上、好ましくは 2×10^6 以上である。重量平均分子量が 1×10^6 以上であると、高温高湿下での接着性が向上し、光学フィルムと粘着剤層との間の浮剥れが低下する傾向があり、しかもリワーク性が向上する傾向にあることから好ましい。

【0027】

アクリル樹脂 (2) の分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の光散乱法による重量平均分子量として、通常、 1×10^6 以上であり、好ましくは $2 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ である。

重量平均分子量が、 1×10^6 より高い場合、高温高湿下での接着性が向上し、光学フィルムと粘着剤層との間の浮剥れが低下する傾向があり、しかもリワーク性が向上する傾向にあることから好ましい。重量平均分子量が、 1×10^7 以下であると、光学フィルムの寸法が変化しても、その寸法変化に得られる粘着剤層が追隨して変動するので、液晶セルの周縁部の明るさと中心部の明るさとの間に差がなくなり、白抜け、色ムラが抑制される傾向にあることから好ましい。

【0028】

本発明のアクリル樹脂組成物は、かくして得られたアクリル樹脂 (1) とアクリル樹脂 (2) を含有する樹脂組成物であり、その製造方法としては、通常、アクリル樹脂 (1) とアクリル樹脂 (2) とを別々に製造後、混合するが、アクリル樹脂 (1) とアクリル樹脂 (2) のいずれかを製造後、製造されたアクリル樹脂存在下に異なるアクリル樹脂を製造してもよい。

また、アクリル樹脂 (1) 及び (2) を混合した後、有機溶媒で希釈してもよい。

【0029】

アクリル樹脂組成物における重量比率 (不揮発分) としては、アクリル樹脂 (1) とアクリル樹脂 (2) の合計 100 重量部に対し、アクリル樹脂 (2) が、通常、5 重量部以上、好ましくは 20 ~ 60 重量部である。アクリル樹脂 (2) が 5 重量部以上であると、光学フィルムの寸法が変化しても、その寸法変化に得られる粘着剤層が追隨して変動するので、液晶セルの周縁部の明るさと中心部の明るさとの間に差がなくなり、白ヌケ、色むらが抑制される傾向にあることから好ましい。

【0030】

アクリル樹脂組成物を酢酸エチルで不揮発分 30 % に調整した溶液 (25℃) の粘度は、 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、好ましくは $1 \sim 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。該粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であると、高温高湿下での接着性が向上し、光学フ

イルムと粘着剤層との間の浮剥れが良好になる傾向があり、しかもリワーク性が向上する傾向にあることから好ましい。

【0031】

本発明のアクリル樹脂組成物は、例えば、粘着剤、接着剤、塗料、増粘剤等にそのまま使用してもよい。また、アクリル樹脂に硬化剤及び／又はシラン系化合物を配合してなる組成物が、粘着剤として好適である。

ここで、硬化剤とは、極性官能基と架橋し得る官能基を分子内に2個以上有するものであり、具体的にはイソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アミン系化合物、金属キレート系化合物およびアジリジン系化合物などが例示される。

【0032】

ここで、イソシアネート系化合物とは、例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどが挙げられる。また、前記イソシアネート化合物にトリメチロールプロパンなどポリオールとを反応せしめたアダクト体についても本発明の硬化物である。

【0033】

エポキシ系化合物としては、例えば、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂、エチレングリコールグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミンおよび1,3-ビス(N,N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンなどが挙げられる。

【0034】

アミン系化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、

トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、トリエチレンジアミン、ポリアミノ樹脂およびメラミン樹脂などを挙げることができる。

金属キレート化合物としては、例えば、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロムおよびジルコニウムなどの多価金属に、アセチルアセトンやアセト酢酸エチルが配位した化合物などが挙げられる。

【0035】

アジリジン系化合物としては、例えば、N,N'-ジフェニルメタン-4,4'-ビス(1-アジリジンカルボキサイド)、N,N'-トルエン-2,4-ビス(1-アジリジンカルボキサミド)、トリエチレンメラミン、ビスイソフタロイル-1-(2-メチルアジリジン)、トリ-1-アジリジニルホスフィンオキサイド、N,N'-ヘキサメチレン-1,6-ビス(1-アジリジンカルボキサイド)、トリメチロールプロパン-トリ- β -アジリジニルプロピオネートおよびテトラメチロールメタン-トリ- β -アジリジニルプロピオネートなどが挙げられる。

【0036】

本発明の粘着剤における硬化剤として、2種類以上の硬化剤を使用してもよい。

粘着剤における硬化剤の使用量（不揮発分）としては、アクリル樹脂組成物の不揮発分100重量部に対して、通常、0.005～5重量部程度であり、好ましくは0.01～3重量部程度である。硬化剤の量が0.005重量以上であると、光学フィルムと粘着剤層との間の浮剥れ及びリワーク性が向上する傾向にあることから好ましく、5重量部以下であると、光学フィルムの寸法変化に対して粘着剤層の追随性が優れることから、白抜け、色ムラが低下する傾向にあり、好ましい。

【0037】

本発明の粘着剤に用いられるシラン系化合物としては、通常、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシ

ラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

本発明の粘着剤に、2種類以上のシラン系化合物を使用してもよい。

【0038】

粘着剤におけるシラン系化合物の使用量（不揮発分）としては、アクリル樹脂組成物の不揮発分100重量部に対して、通常、0.0001～10重量部程度であり、好ましくは0.01～5重量部の量で使用される。シラン系化合物の量が0.0001重量部以上であると粘着剤層とガラス基板との密着性が向上することから、好ましい。またシラン系化合物の量が10重量部以下であると、粘着剤層からシラン系化合物がブリードアウトすることを抑制し、粘着剤層の凝集破壊を抑制させる傾向にあることから、好ましい。

【0039】

本発明の粘着剤は、上記のようにアクリル樹脂組成物、硬化剤及び／又はシラン系化合物からなるが、さらに、耐候安定剤、タッキファイヤー、可塑剤、軟化剤、染料、顔料、および無機フィラー等を配合させてもよい。

【0040】

本発明の粘着剤付光学フィルムに用いられる光学フィルムとは、光学特性を有するフィルムであり、例えば、偏光フィルム、位相差フィルムなどが挙げられる。

偏光フィルムとは、自然光などの入射光に対して、偏光を出射する機能を持つ光学フィルムである。偏光フィルムとしては、光学軸に対して平行である振動面の直線偏光を吸収し、垂直面である振動面を有する直線偏光を透過する性質を有する直線偏光フィルム、光学軸に対して平行である振動面の直線偏光を反射する偏光分離フィルム、偏光フィルムと後述する位相差フィルムを積層した楕円偏光フィルムなどが例示される。

偏光フィルムの具体例としては、一軸延伸されたポリビニルアルコールフィルムにヨウ素、二色性染料などの二色性色素が吸着配向されているものなどが挙げられる。

【0041】

位相差フィルムとは、一軸または二軸などの光学異方性を有する光学フィルムであって、例えば、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレート、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリビニリデンフルオライド／ポリメチルメタアクリレート、液晶ポリエステル、アセチルセルロース、環状ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリ塩化ビニルなどからなる高分子フィルムを1.01～6倍程度に延伸することにより得られる延伸フィルムなどが挙げられる。中でも、ポリカーボネートあるいはポリビニルアルコールを一軸延伸、二軸延伸した高分子フィルムが好ましい。

【0042】

位相差フィルムとしては、一軸性位相差フィルム、広視野角位相差フィルム、低光弾性率位相差フィルム、温度補償型位相差フィルム、LCフィルム（棒状液晶ねじれ配向）、WVフィルム（円盤状液晶傾斜配向）、NHフィルム（棒状液晶傾斜配向）、VACフィルム（完全二軸配向型位相差フィルム）、new VACフィルム（二軸配向型位相差フィルム）などが例示される。

【0043】

さらに、これら光学フィルムに保護フィルムをさらに貼着しているものも光学フィルムとして本発明の粘着剤に積層してもよい。保護フィルムとしては、例えば、本発明に用いられるアクリル樹脂とは異なるアクリル樹脂フィルム、三酢酸セルロースフィルム等のアセチルセルロース系フィルム、ポリエステル樹脂フィルム、オレフィン樹脂フィルム、ポリカーボネート樹脂フィルム、ポリエーテルエーテルケトン樹脂フィルム、ポリサルホン樹脂フィルム等が挙げられる。保護フィルムには、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤を配合されていてもよい。保護フィルムの

中でも、アセチルセルロース系フィルムが好適である。

【0044】

本発明の光学積層体とは、粘着剤付光学フィルムの粘着剤層にガラス基材を積層してなるものである。ここで、ガラス基材としては、例えば、液晶セルのガラス基板、防眩用ガラス、サングラス用ガラスなどが挙げられる。

中でも、液晶セルの上部のガラス基板に粘着剤付光学フィルム（上板偏光板）を積層し、液晶セルの下部のガラス基板に別の粘着剤付光学フィルム（下板偏光板）を積層してなる光学積層体は液晶表示装置として使用し得ることから好ましい。

ガラス基材の材料としては、例えば、ソーダライムガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラスなどが挙げられる

【0045】

粘着剤付光学フィルムおよび光学積層体の製造方法としては、例えば、剥離フィルムの上に粘着剤を積層し、得られた粘着剤層にさらに光学フィルムを積層したのち、剥離フィルムを剥離して粘着剤付光学フィルムを得、続いて、剥離された粘着剤層とガラス基板の面とを積層して光学積層体を製造する方法；光学フィルムの上に粘着剤を積層し、剥離フィルムを貼り合わせて保護して粘着剤付光学フィルムを製造し、ガラス基板の面と積層する際に、該粘着剤付光学フィルムから剥離フィルムを剥離し、剥離された粘着剤層とガラス基板の面とを積層して光学積層体を製造する方法などが挙げられる。

【0046】

ここで、剥離フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等の各種樹脂からなるフィルムを基材とし、この基材の粘着剤層との接合面に、離型処理（シリコーン処理等）が施されたものなどが挙げられる。

【0047】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「％」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。また、粘度は、25℃で

ブルックフィールド粘度計により測定した値である。GPCの光散乱法による重量平均分子量測定は、検出器として光散乱光度計と示差屈折計を備えたGPC装置を用い、試料濃度 5 mg/ml、試料導入力 100 μ l、カラム温度 40℃、流速 1 ml/min の条件で、溶出液としてテトラヒドロフランを用いた。

ポリスチレン換算による重量平均分子量の測定は、同じGPCの条件で試料と標準ポリスチレンを測定し、保持容量から分子量を換算して求めた。

【0048】

<アクリル樹脂の製造例>

(重合例 1)

冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌機を備えた反応器に、酢酸エチル 233 部を仕込み、窒素ガスで装置内の空気を置換し、酸素不含としたあと、内温を 70℃に昇温した。アゾビスイソブチロニトリル（以下AIBNという）0.5部を添加したあと、内温を 65～75℃に保ちながら、単量体(a)としてアクリル酸ブチル 95 部、単量体(b)としてエチレングリコールジアクリレート 1 部及び単量体(c)として 4-ヒドロキシアクリル酸ブチル 4 部の混合溶液を、3 時間かけて反応系内に滴下した。その後 65～75℃で 5 時間保温し、反応を完結した。得られたアクリル樹脂溶液の不揮発分を 30.0%に調製したところ、粘度は 263 mPa・s であった。GPCの光散乱法による重量平均分子量は約2,300,000、ポリスチレン換算の重量平均分子量553,000であった。

【0049】

(重合例 2～3)

単量体(b)を表 1 に記載の重量を用いる以外は重合例 1 と同様にしてアクリル樹脂を製造した。得られた粘度と、重量平均分子量として光分散法及びポリスチレン換算との結果を合わせて表 1 に示した。

【0050】

(重合例 4)

重合例 1 と同様の反応器に、単量体(a)としてアクリル酸ブチル 95 部、単量体(c)として 4-ヒドロキシアクリル酸ブチル 4 部及び酢酸エチル 233 部を仕込み、窒素ガスで装置内の空気を置換し、酸素不含としたあと、内温を 70℃に

昇温した。AIBN 0.05部を添加したあと、50℃で10時間保温し、反応を完結した。得られた反応物をメタノール溶媒によって沈殿精製した後、溶媒を留去し、再度酢酸エチルで溶解させ、不揮発分15%のアクリル樹脂の酢酸エチル溶液を得た。

得られた粘度と重量平均分子量の結果は表1に合わせて示した。

【0051】

(重合例5)

重合例4において反応温度を60℃にした以外は同様に反応を行い、不揮発分が20.1%のアクリル樹脂の酢酸エチル溶液を得た。

【0052】

【表1】

		重合例1	重合例2	重合例3	重合例4	重合例5
アクリル 樹脂の 製造 (部)	(a): アクリル酸ブチル	95	95	95	95	95
	(b): エチンゲリコール ジアクリレート	1.0	0.5	0	0	0
	(c): 4-ヒドロキシアクリル酸 ブチル	4	4	4	4	4
	AIBN	0.5	0.3	0.6	0.05	0.05
アクリル 樹脂	粘度 (mPa・s)	263	390	46	51,300	130,000
	重量平均分子量 光分散 (×1000)	2,300	1,200	170	7,800	5,500
	重量平均分子量 ポリスチレン換算 (×1000)	553	326	137	1,860	1,626

【0053】

(実施例1)

<アクリル樹脂組成物及び該組成物を含有する接着剤の製造例>

得られた重合例1で得られたアクリル樹脂溶液をアクリル樹脂(1)の溶液とし、重合例2で得られたアクリル樹脂溶液をアクリル樹脂(2)の溶液とし、ア

クリル樹脂 (1) の不揮発分 90 部及びアクリル樹脂 (2) の不揮発分 10 部となるように混合して、不揮発分 30 % のアクリル樹脂組成物の酢酸エチル溶液を得た。該溶液の粘度は $910 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

得られた溶液の不揮発分 100 部に、硬化剤であるポリイソシアネート系化合物 (商品名：コロネート L、日本ポリウレタン (株) 製、不揮発分 0.1 部) と、シラン系化合物である γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (不揮発分 0.2 部) とを混合させ、本発明の粘着剤を得た。

【0054】

<粘着剤付光学フィルム及び光学積層体の製造例>

このようにして得られた粘着剤をポリエチレンテレフタレート製剥離フィルム (リンテック社製、商品名：PET3801) に塗布した後、乾燥させた。このとき、乾燥後の塗布厚は、 $25 \mu\text{m}$ になるように調整した。次いで、光学フィルムとして $180 \mu\text{m}$ の偏光フィルム (ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させて延伸したものの両面にトリアセチルセルロース系保護フィルムで挟んだ 3 層構造にしたフィルム) を用い、該光学フィルム上に、得られた剥離フィルムから粘着剤を上ラミネーターで貼り合わせた後、温度 23°C 、湿度 50 % の条件で 7 日間熟成させて粘着剤層が設けられた粘着剤付光学フィルムを得た。

続いて、該粘着剤付光学フィルムを液晶セル用ガラス基板 (日本板硝子 (株) 製ソーダライムガラス) の両面に直交ニコルになるように貼着した。これを 80°C 、Dry で 500 時間保管した場合 (条件 1) と、 60°C 、90 % RH で 500 時間保管した場合 (条件 2) のそれぞれについて、保管後の光学積層体における耐久性および白ヌケの発現状態を目視で観察した。結果を下記要領に分類し、表 2 にまとめた。

【0055】

<耐久性>

耐久性の評価は、以下の 4 段階で行った。

- ◎ : 浮き、剥れ、発泡等の外観変化が全くみられない。
- : 浮き、剥れ、発泡等の外観変化がほとんどみられない。
- △ : 浮き、剥れ、発泡等の外観変化がやや目立つ。

×：浮き、剥れ、発泡等の外観変化が顕著にみとめられる。

【0056】

白ヌケの発現状態の評価は、以下の4段階で行った。

- ◎：白ヌケが全くみられない。
- ：白ヌケがほとんど目立たない。
- △：白ヌケがやや目立つ。
- ×：白ヌケが顕著にみとめられる。

【0057】

<リワーク性>

リワーク性の評価は次のように行った。まず、前記光学積層体を25mm×150mmの試験片に調製した。次に、この試験片を貼付装置（富士プラスチック機械（株）製「ラミパッカー」）を用いて液晶セル用ガラス基板（日本板硝子（株）製ソーダライムガラス）に貼付し、50℃、5kg/cm²（490.3kPa）で20分間オートクレーブ処理を行った。続いて70℃で2時間加熱処理を行なった後、70℃のオーブン中にて24時間保管した後、23℃、相対湿度50%RH雰囲気中にてこの貼着試験片を300mm/minの速度で180°方向に剥離し、下記要領で分類したガラス板表面の状態を観察した結果を、表2に示した。

【0058】

ガラス板表面の状態によりリワーク性の評価を以下の4段階で行った。

- ◎：ガラス板表面に曇りおよび糊残りが全くみられない。
- ：ガラス板表面に曇り等がほとんど認められない。
- △：ガラス板表面に曇り等が認められる。
- ×：ガラス板表面に糊残りが認められる。

【0059】

（実施例2～5及び比較例1～4）

表2に記載のアクリル樹脂（1）及び（2）を、表2の重量比率で、実施例1に準じて、アクリル樹脂組成物、粘着剤、粘着剤付光学フィルム及び光学積層体を製造した。得られた光学積層体の評価を実施例1と同様に実施し、結果を実施例1とともに表2に示した。

尚、比較例 1 及び 2 は 1 種類のアクリル樹脂からなる粘着剤を用いた結果であり、比較例 3 及び 4 は、いずれのアクリル樹脂にも構造単位 (b) を含有しないアクリル樹脂組成物からなる粘着剤を用いた結果である。

【 0 0 6 0 】

【表 2】

	アクリル樹脂(1)		アクリル樹脂(2)		アクリル樹脂組成物		条件1		条件2		リワーク性
	重合例	不揮発分(重量部)	重合例	不揮発分(重量部)	粘度 ^{*1} (mPa·s)	$\frac{[b-2]}{[b-1]}$	耐久性	白ヌケ	耐久性	白ヌケ	
実施例1	1	90	4	10	263	0	◎	◎	○	◎	○
実施例2	1	80	4	20	910	0	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	1	70	4	30	2720	0	◎	○	◎	◎	◎
実施例4	1	70	5	30	6700	0	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	2	80	4	20	513000	0	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	1	100	-	0	2900	0	○	◎	△	◎	×
比較例2	-	0	4	100	2350	0	◎	×	◎	×	◎
比較例3	3	80	4	20	1540	^{*2}	△	◎	×	◎	○
比較例4	3	80	5	20	640	^{*2}	×	◎	×	◎	○

*1: 不揮発分30%の酢酸エチル溶液(25℃)

*2: アクリル樹脂(1)及び(2)のいずれにも構造単位(b)を含有しない。

【0061】

【発明の効果】

実施例 1～5 からも明らかなように、本発明のアクリル樹脂組成物は、柔軟性に優れ、光学フィルムなどに優れた密着性を有する。また、該アクリル樹脂組成物と硬化剤及び／又はシラン系化合物とを配合してなる組成物は粘着剤として好適である。

光学フィルムと該粘着剤とを積層した粘着剤付光学フィルムは、例えば液晶セルのガラス基板に積層すると、本発明の光学積層体を与える。

かかる光学積層体は、湿熱条件下、光学フィルムおよびガラス基板の寸法変化に起因する応力を粘着剤層が吸収・緩和するため、局所的な応力集中を軽減し、ガラス基板に対し粘着剤層が浮剥れを抑制することができる。

また、不均一な応力分布に起因する光学的欠陥を防止することから、ガラス基板が TN 液晶セル (TF T) である場合、白ヌケを抑制したり、ガラス基板が STN 液晶セルである場合、色ムラを抑制することができる。

さらに、リワーク性に優れることから、一度積層した粘着剤付光学フィルムを光学積層体のガラス基板から剥離してもガラス基板の表面に糊残りや曇りを抑制することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

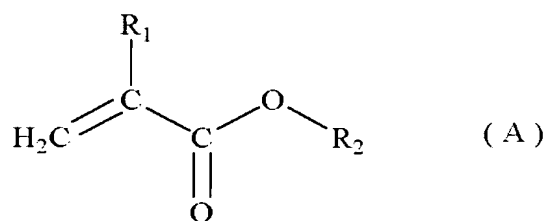
【課題】 光学フィルムの伸縮等により生じる応力集中を緩和し、光学積層体の白抜けや色ムラを抑制するとともに、光学積層体における光学フィルムと粘着剤層と間の浮剥れや、粘着剤層内での発泡を抑制し得る、粘着剤に好適なアクリル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記アクリル樹脂（１）及び（２）を含有するアクリル樹脂組成物。

アクリル樹脂（１）：下記(a)に由来する構造単位（構造単位(a)）及び下記(b)に由来する構造単位（構造単位(b)）を含有するアクリル樹脂。

アクリル樹脂（２）：構造単位(a)を含有し、実質的に構造単位(b)を含まないアクリル樹脂。

(a)：下記一般式（A）で表される（メタ）アクリル酸エステル



（式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は炭素数 1 ～ 14 のアルキル基またはアラルキル基を表す。）

(b)：分子内に少なくとも 2 個のオレフィン性二重結合を含有するモノマー

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 4 0 5 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社